

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-104638

(43)Date of publication of application : 12.09.1978

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
C08J 7/04
C09D 3/80
// A61C 13/08
G02B 1/10

(21)Application number : 52-019038

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1977

(72)Inventor : KAMATA KAZUMASA
KUSHI KENJI
YOSHIHARA KEISUKE
NAKAMOTO HIDEO

(54) COATING COMPOSITION AND PREPARATION OF ABRASION RESISTANT SYNTHETIC RESIN MOLDED ARTICLE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a crosslinked coating film having excellent abrasion resistance, by actinic irradiation of a mixture of a specific polyfunctional monomer, a difunctional acrylate monomer and a photosensitizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

公開特許公報

昭53—104638

⑪Int. Cl. ²	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開 昭和53年(1978)9月12日
C 09 D 5/00		24(3) D 62	6737—48	
C 08 J 7/04		24(3) B 825.1	7016—48	発明の数 4
C 09 D 3/80 //		24(3) C 9	7365—48	審査請求 未請求
A 61 C 13/08		25(5) K 111	6365—47	
G 02 B 1/10		94 C 4	6335—39	
		104 A 7	7244—23	(全 17 頁)

⑭被覆材組成物およびそれを用いた耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法

横浜市神奈川区神大寺町957—2

⑮特 願 昭52—19038
 ⑯出 願 昭52(1977)2月23日
 ⑰発 明 者 釜田和正
 大竹市黒川3丁目3—2—401
 同 申憲治
 大竹市黒川3丁目2—1
 同 吉原慶祐

⑱発 明 者 中本英夫
 名古屋市千種区猪高町榎木67—7
 ⑲出 願 人 三菱レイヨン株式会社
 東京都中央区京橋二丁目3番19号
 ⑳代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

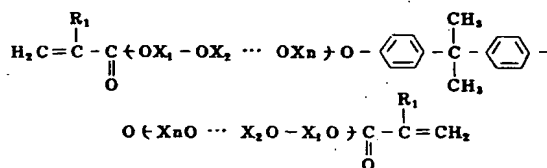
明 細 書

1. 発明の名称

被覆材組成物およびそれを用いた耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法

2. 特許請求の範囲

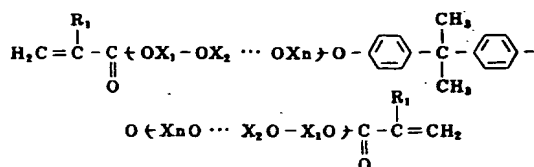
- (1) / 分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する化合物群から選ばれた少なくとも1種の多官能単量体30～98重量%と次の一般式



(式中、R₁は水素又はメチル基、X₁、X₂、
 …、X_nは炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキレン基又はその水素原子1個が水酸基で置換された構造のものであり、nは0～5の整数である)で示される2官能(メタ)ア

クリレート単量体70～2重量%とからなる単量体混合物[A]100重量部と、光増感剤0～10重量部とよりなり、空気中で活性エネルギー線照射により耐摩耗性に優れた架橋硬化被膜を形成し得る被覆材組成物。

- (2) 多官能単量体がペンタエリスリトールトリ又はテトラ(メタ)アクリレートもしくはジペンタエリスリトールトリ、テトラ、ペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレートである特許請求の範囲第(1)項記載の被覆材組成物。
 (3) 光増感剤の使用量が0.01～10重量部であり、活性エネルギー線が紫外線である特許請求の範囲第(1)項記載の被覆材組成物。
 (4) / 分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシを有する化合物群から選ばれた少なくとも1種の多官能単量体30～98重量%と次の一般式



(式中、 R_1 は水素又はメチル基、 X_1, X_2, \dots, X_n は炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキレン基又はその水素原子1個が水酸基で置換された構造のものであり、 n は0~5の整数である)で示される2官能(メタ)アクリレート単量体70~2重量%とからなる単量体混合物[A]5~90重量部と該単量体混合物[A]と混合して均一な溶液を形成する少なくとも1種の有機溶剤[B]95~10重量部と光増感剤0~10重量部(前記単量体混合物[A]と有機溶剤[B]との合計100重量部に対し)とよりなり、空气中で活性エネルギー線照射により耐摩耗性に優れた架橋硬化被膜を形成し得る被覆材組成物。

(5) 多官能単量体がペンタエリスリトールトリ

\dots, X_n は炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキレン基又はその水素原子1個が水酸基で置換された構造のものであり、 n は0~5の整数である)で示される2官能(メタ)アクリレート単量体70~2重量%とからなる単量体混合物[A]100重量部と光増感剤0~10重量部とよりなり、空气中で活性エネルギー線照射により耐摩耗性に優れた架橋硬化被膜を形成し得る被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、これに活性エネルギー線を照射することによつて膜厚1~30 μ mの架橋硬化被膜を形成させることを特徴とする耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

(9) 多官能単量体がペンタエリスリトールトリ又はテトラ(メタ)アクリレートもしくはジペンタエリスリトールトリ、テトラ、ペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

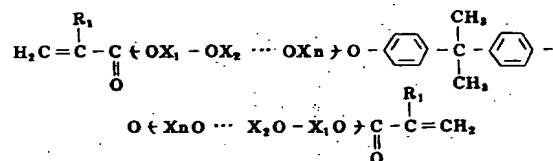
(10) 光増感剤の添加量が0.01~10重量部で

又はテトラ(メタ)アクリレートもしくはジペンタエリスリトールトリ、テトラ、ペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレートである特許請求の範囲第(4)項記載の被覆材組成物。

(6) 有機溶剤が常圧での沸点が50℃以上200℃以下である特許請求の範囲第(4)項記載の被覆材組成物。

(7) 光増感剤の添加量が0.01~10重量部であり、活性エネルギー線が紫外線である特許請求の範囲第(4)項記載の被覆材組成物。

(8) 1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する化合物群から選ばれた少なくとも1種の多官能単量体30~98重量%と次の一般式

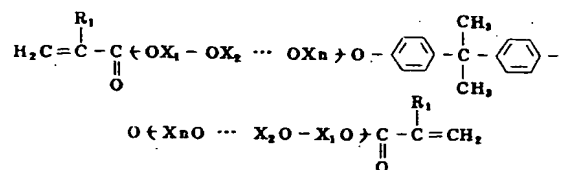


(式中、 R_1 は水素又はメチル基、 X_1, X_2, \dots, X_n は炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキレン基又はその水素原子1個が水酸基で置換された構造のものであり、 n は0~5の整数である)で示される2官能(メタ)アクリレート単量体70~2重量%とからなる単量体混合物[A]100重量部と光増感剤0~10重量部とよりなり、空气中で活性エネルギー線照射により耐摩耗性に優れた架橋硬化被膜を形成し得る被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、これに活性エネルギー線を照射することによつて膜厚1~30 μ mの架橋硬化被膜を形成させることを特徴とする耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

あり、活性エネルギー線が紫外線であることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

(11) 合成樹脂成形品がメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂あるいはポリアリルシグリコールカーボネート樹脂成形品であることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

(12) 1分子中に少なくとも3個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する化合物群から選ばれた少なくとも1種の多官能単量体30~98重量%と次の一般式



(式中、 R_1 は水素又はメチル基、 X_1, X_2, \dots, X_n は炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキレン基又はその水素原子1個が水酸基で置換された構造のものであり、 n は0~5の整数である)で示される2官能(メタ)アクリレート単量体70~2重量%とからなる単量体混合物[A]100重量部と光増感剤0~10重量部とよりなり、空气中で活性エネルギー線照射により耐摩耗性に優れた架橋硬化被膜を形成し得る被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、これに活性エネルギー線を照射することによつて膜厚1~30 μ mの架橋硬化被膜を形成させることを特徴とする耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

(10) 光増感剤の添加量が0.01~10重量部で

アルキレン基又はその水素原子1個が水酸基で置換された構造のものであり、 n は0~5の整数である)で示される2官能(メタ)アクリレート単量体2~70重量%を含有する単量体混合物[A]5~90重量部とこれと混合して均一な溶液を形成する少なくとも1種の有機溶剤[B]95~100重量部と光増感剤(前記単量体混合物[A]と有機溶剤[B]との合計100重量部に対し)0~10重量部とよりなり、空気中で活性エネルギー線照射により耐摩耗性に優れた架橋硬化被膜を形成し得る被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布した後、これに活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面に膜厚1~30 μ mの架橋硬化被膜を形成させることを特徴とする耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

- (13) 多官能単量体がペンタエリスリトールトリ又はテトラ(メタ)アクリレートもしくはジペンタエリスリトールトリ、テトラ、ペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレートである特許

とを特徴とする特許請求の範囲第(12)又は(16)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

- (18) 合成樹脂成形品がメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂あるいはポリアリルジグリコールカーボネート樹脂成形品であることを特徴とする特許請求の範囲第(12)(16)又は(17)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は塗布作業性、均一な被膜形成性ならびに貯蔵安定性に極めて優れ、かつ空気雰囲気下で活性エネルギー線照射により耐摩耗性、表面平滑性、可撓性、耐水性、耐熱性、耐溶剤性、耐久性ならびに基材との密着性に優れた架橋硬化被膜を形成しうる被覆材組成物ならびにこれを用いた耐摩耗性の改良された合成樹脂成形品の製造方法に関する。

ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アク

請求の範囲第(12)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

- (14) 有機溶剤が常圧での沸点が50℃以上200℃以下である特許請求の範囲第(12)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

- (15) 光増感剤の添加量が0.01~10重量部であり、活性エネルギー線が紫外線であることとを特徴とする特許請求の範囲第(12)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

- (16) 被覆材組成物を合成樹脂の表面に塗布し、塗布した被膜中に含まれる有機溶剤の50重量%以上を揮発消散させた後活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面に膜厚1~30 μ mの架橋被膜を形成させることを特徴とする特許請求の範囲第(12)項記載の耐摩耗性合成樹脂成形品の製造方法。

- (17) 被覆材組成物が25℃で10センチボイズ以下の粘度を有するものであり、これを浸漬塗布法によつて合成樹脂成形品の表面に塗布し、架橋硬化被膜の膜厚が1~9 μ mであるこ

りロニトリル共重合樹脂(AS樹脂)、ポリ塩化ビニル樹脂、アセテート樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂(ABS樹脂)、ポリエステル樹脂などから製造された合成樹脂成形品はガラス製品に比較して軽量で耐衝撃性に優れているばかりでなく、安価で成形加工が容易であるなど種々の利点を有しており、有機板ガラス、照明器具カバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、反射鏡、鏡などの光学的用途、看板、ディスプレイなどの装飾的用途あるいはネームプレート、ダストカバーケース、自動車部品など多くの分野でその用途開発が進められている。

しかしこれらの合成樹脂成形品はその表面の耐摩耗性が不足しているため成形品の輸送中、部品の取付時あるいは使用中に他の物体との接触、衝突、引っかきなどの作用によつて表面が損傷を受け製品歩留を低下させたり、美観がそこなわれたりする。特に成形品の用途がカメラ、虫メガネなどの光学用レンズ、ファッショング

ラス、サングラス、矯正用レンズなどの眼鏡用レンズあるいは窓ガラス、装飾用のケース、カバー、時計用レンズ、反射鏡、鏡などの場合には、その表面に発生する損傷はその商品価値を著しく低下させたり、短期間で使用不能となるので、表面の耐摩耗性を改良することが強く要求されている。

このような合成樹脂成形品の欠点を改良する方法が従来より種々検討されてきており、例えばその一つとして合成樹脂成形品の表面にシリコン系被覆材あるいはメラミン系被覆材を塗布し、加熱硬化処理するいわゆる熱硬化型の架橋硬化被膜を合成樹脂成形品の表面に形成させる方法がある。しかしこれらの方法は熱硬化型であるために被覆材の貯蔵安定性が良くないばかりでなく、架橋硬化被膜を形成させるのに高温で長時間加熱する必要があるため、そのために作業性、生産性が悪く、更に架橋硬化処理をした後においても、徐々に硬化反応が進行するため製品化した後の架橋硬化膜にクラックが発生し

たり、基材との界面に亀裂を生じ、基材との密着性が低下したり、又耐水性、耐候性などの性能上の欠点がある。

もう一つの方法として、1分子中に重合性のエチレン性不飽和基を2個以上を有する多官能のアクリレートあるいはメタアクリレート単量体を架橋硬化被覆材として合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面でラジカル重合によつて架橋硬化被膜を形成させる方法がある。

従来このような多官能の(メタ)アクリレート(アクリレート又はメタアクリレートの意、以下同じ)単量体は活性エネルギー線照射による重合活性が優れているので、速乾性のインキ用素材として、米国特許第3,661,614号、同第3,551,311号、同第3,551,246号、あるいは英国特許第1,198,259号明細書などに提案されており、又これら多官能の(メタ)アクリレート単量体を合成樹脂成形品の表面改質材としての応用に関しては、米国特許第3,552,986

号、同第2,413,973号、あるいは同第3,770,490号明細書などに提案されている。

一方、本出願人らも早くより多官能の(メタ)アクリレート単量体が活性エネルギー線照射による架橋硬化重合性に優れ、かつそれが合成樹脂成形品の表面の耐摩耗性を改良しうる架橋硬化膜形成用素材として有効であることを見出し多くの提案を行なつてきた(特公昭48-42211号、同49-12886号、同49-22951号、同49-14859号、同49-22952号公報)。

これら多官能の(メタ)アクリレート単量体を架橋硬化性被覆材として合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射して合成樹脂成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させる方法は前記の熱硬化型の被覆材を用いて、加熱処理によつて架橋硬化被膜を形成させる方法に比べ、被覆材の貯蔵安定性も良く、活性エネルギー線を照射して重合架橋硬化せしめるので、常温で分あるいは秒オーダーの短時間で架橋硬化被膜を形成させることができ、生産性の面で

も優れており、かつ性能的にも耐摩耗性に優れ、硬化膜の経時変化もなく、耐水性、耐候性ならびに基材との初期密着性に優れるなど多くの利点を有している。

しかし反面次のような問題点があることも判明している。先ずその第1点は合成樹脂成形品の表面に被覆材を塗布した後、これに活性エネルギー線を照射して架橋硬化被膜を形成させる際、酸素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気で行なわないと、架橋硬化反応が空気中の酸素によつて抑制されるため、十分な耐摩耗性を有する架橋硬化被膜が形成されないことである。これは実用上極めて重要な問題であり、工程作業が煩雑になるばかりでなく、雰囲気中の酸素濃度を低い状態で常時一定に保つことが困難なため、性能にバラツキを生じ製品歩留を低下させたり、コストアップの原因ともなる。第2点は多官能(メタ)アクリレート単量体は常温では高粘度のものが多く、しかも耐摩耗性の改良に対して有効なものは高粘度となり、塗布

作業性が悪く被覆材の塗布方法が限定されるばかりでなく、架橋硬化被膜の表面平滑性が十分でなかつたり、膜厚の均一性に劣つたり、膜厚コントロールが困難であるなどの作業上問題があり、その他基材との密着性、耐摩耗性、表面平滑性、膜厚均一性に優れた薄い架橋硬化被膜の形成を行うことが極めて困難である。

以上述べた如く、多官能の(メタ)アクリル単量体を被覆材として合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射して得られる表面に架橋硬化被膜を有する合成樹脂成形品は改良すべき多くの問題点を残しており、有用な利点があるにもかかわらず今だに実用化に至っていないのが現状である。

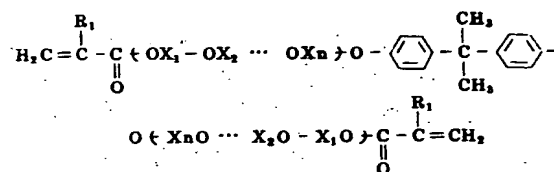
本発明者らはこのような情況に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定の成分を特定の割合に配合させた被覆材組成物を用い、かつこれを合成樹脂成形品の表面に塗布し、特定の条件下で活性エネルギー線を照射して特定の厚み範囲を有する架橋硬化被膜を形成させることにより、前

により耐摩耗性に優れた架橋硬化被膜を形成し得る被覆材組成物及びこの組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、これに活性エネルギー線を照射することによつて膜厚1〜30μmの架橋硬化被膜を形成させることを特徴とする耐摩耗性の改良された合成樹脂成形品の製造方法に関するものである。

本発明の最大の特徴は特定の多官能(メタ)アクリレート単量体と特定の2官能の(メタ)アクリレート及び光増感剤を特定の割合に配合させた組成物ならびにそれを被覆材として使用することにある。これによつて初めて本発明の目的である、空気雰囲気下で活性エネルギー線を照射しても耐摩耗性、表面平滑性、可撓性、耐水性、耐熱性、耐薬品性ならびに基材との密着性に優れた透明な架橋硬化被膜を有する合成樹脂成形品が得られるのであつて、本発明に係る以外の多官能単量体あるいは2官能単量体を使用したり、又はその配合組成割合が異なる場合には、空気雰囲気下での架橋硬化反応が阻害

述の欠点が一挙に解決できることを見出し本発明を完成した。

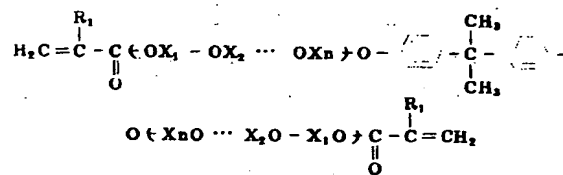
すなわち、本発明は、1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する化合物群から選ばれた少なくとも1種の多官能単量体30〜98重量%と次の一般式



(式中、 R_1 は水素又はメチル基、 $\text{X}_1, \text{X}_2, \dots, \text{X}_n$ は炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキレン基又はその水素原子1個が水酸基で置換された構造を有するものであり、 n は0〜5の整数を示す)で示される2官能(メタ)アクリレート単量体70〜2重量%とからなる単量体混合物[A]100重量部と光増感剤0〜10重量部とよりなる空気中で活性エネルギー線照射

されたり、架橋硬化被膜の耐摩耗性や可撓性が劣つたり、あるいは基材との密着性が低下したりして上記の如き各種性能にバランスのとれた合成樹脂成形品は得られず、本発明の目的も達成されない。

本発明の最も重要な構成因子である(メタ)アクリレート単量体混合物を主成分とした被覆材組成物は、1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基及び/又はメタアクリロイルオキシ基を有する化合物群から選ばれた少なくとも1種の多官能単量体30〜98重量%と次の一般式



(式中、 R_1 は水素又はメチル基、 $\text{X}_1, \text{X}_2, \dots, \text{X}_n$ は炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキレン基又はその水素原子1個が水酸基で置換

された構造のものであり、 n は0~5の整数である)で示される2官能(メタ)アクリレート単量体70~2重量%と光増感剤0~10重量部(前記単量体混合物100重量部に対して)とから構成され、空気雰囲気下で活性エネルギー線を照射しても耐摩耗性、表面平滑性、可撓性、耐水性、耐熱性、耐溶剤性ならびに合成樹脂基材との密着性に優れた透明な架橋硬化被膜を形成し得る被覆用組成物である。

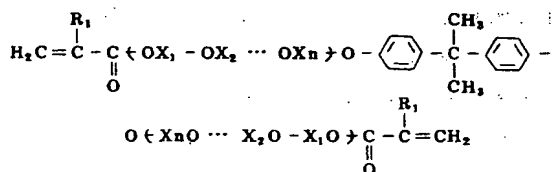
前記の多官能単量体は活性エネルギー線を照射するに当つて、空気硬化性を有すると同時に形成される架橋硬化被膜に高度の耐摩耗性を付与するような単量体であつて、好ましい具体例を示せばペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)ア

クリレート等があげられる。これらは1種もしくは2種以上混合して用いることができる。

同じ多官能のアクリレート系単量体であつてもトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタグリセロールトリ(メタ)アクリレートなどの多官能単量体は活性エネルギー線による空気硬化性が劣り、したがつて空気雰囲気下においては耐摩耗性に優れた架橋硬化被膜を形成し難いので好ましくない。

被覆材組成物中の多官能単量体の使用割合は30~98重量%の範囲にあることが必要であり、好ましくは40~96重量%である。使用割合が30重量%未満の場合には十分な耐摩耗性を有する架橋硬化被膜が形成されず、また98重量%をこえる場合には耐摩耗性の面で問題ないが、架橋硬化被膜の可撓性ならびに合成樹脂基材との密着性が低下するため、クラックの発生あるいは膜剥けなどの好ましくない現象を生ずる。

また多官能(メタ)アクリレート単量体と併用して用いる2官能単量体は架橋硬化被膜の耐摩耗性を低下させることなく、これに可撓性を与え、基材に対する密着性を高めかつ活性エネルギー線を照射する場合、空気硬化性を付与する単量体であつて次の一般式で示される2官能(メタ)アクリレート単量体である。



(式中、 R_1 は水素又はメチル基、 $\text{X}_1, \text{X}_2, \dots, \text{X}_n$ は炭素数6以下の同じもしくは異なるアルキレン基又はその水素原子1個が水酸基で置換された構造のものであり、 n は0~5の整数である)

この一般式で示される化合物においても X_n の炭素数が7個以上になつたり、 n の数が6以上の場合には架橋硬化被膜の耐摩耗性が劣つた

り、あるいは基材との密着性が低下したりして好ましくない。より好ましい単量体としては、 X_n の炭素数が3個以下で、かつ n の数が3以下のものである。

上記の一般式で示される2官能単量体の具体例としては、例えば2,2ビス(4アクリロキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4アクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2ビス[4アクリロキシ(2ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2ビス[4メタクリロキシ(2ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2ビス[4アクリロキシ(2ヒドロキシプロポキシエトキ

シ)フェニル]プロパン、2,2ビス〔4メタクリロキシ(2ヒドロキシプロポキシエトキシ)フェニル]プロパンなどが挙げられる。

これらの単量体は1種を単独で使用することもでき、またその組成範囲内においては2種以上混合して使用してもよい。

一般式で示されるこれら2官能(メタ)アクリレート単量体の被覆材組成物中での使用割合としては70〜2重量%の範囲にある必要があり、より好ましくは60〜4重量%の範囲である。使用割合が70重量%をこえる場合には架橋硬化被膜の耐摩耗性が低下し、逆に2重量%未満の場合には架橋硬化被膜の可撓性が劣り、基材に変形歪を加えたときに硬化被膜にクラックが発生したり、基材との密着性が低下するので好ましくない。本発明においては前記被覆材組成物中にもし必要があればこの構成条件を満たし、かつ空気中で活性エネルギー線を照射した場合の空気硬化性を大きく低下させない範囲内において、合成樹脂成形品の表面に形成させ

る架橋硬化被膜に制電性、防曇性あるいはその他の機能を付与する目的で他の単量体を併用してもよい。

本発明に係る被覆材組成物はその必要性によつては特定の特性を有する有機溶剤と混合して使用することができる。混合して使用する場合の有機溶剤は被覆材組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布する際の、塗布作業性、均一な塗布被膜形成性あるいは貯蔵安定性に極めて好ましい効果を付与するばかりでなく架橋硬化被膜の基材に対する密着性を増大させる作用も有している。例えば架橋硬化被膜を形成させて表面の耐摩耗性の改良された合成樹脂成形品を温水浸漬→冷水浸漬→高温乾燥よりなる苛酷なくり返し試験を行なった場合などのような硬化被膜の基材に対する密着性の経時変化ないしは耐久性に大きい効果を有している。これはおどろくべきことであり、その理由については明確ではないが、有機溶剤の基材ならびに多官能単量体に対する微妙な相互作用、均一でかつ表面平滑性

に極めて優れた架橋硬化被膜が形成されたことあるいはこれらの相乗作用などがその理由の一つとして推定される。

従来多官能の(メタ)アクリレート単量体を合成樹脂成形品その他の物体の表面に塗布し活性エネルギー線を照射して架橋硬化被膜を形成される方法においては、重合による架橋硬化反応が非常に速いため、多官能の(メタ)アクリレート単量体に有機溶剤を併用することは、架橋硬化被膜中に有機溶剤が残存したり、硬化膜の表面平滑性を損う可能性が強いため、むしろ有機溶剤を使用しない方向でのみその検討が進められてきた。

本発明者らは有機溶剤併用による塗布作業性の利点を有効に生かすべくこの点に関して詳細な検討を重ねた結果、有機溶剤が次のような条件を満足している場合に初めて使用可能となり、そればかりかむしろ前記した如き架橋硬化被膜の密着性ないしは耐久性に予想外の効果があることを見出した。

すなわち本発明に係る被覆材組成物と混合して使用できる有機溶剤は

- 1) 被覆材組成物と混合して均一な溶液を形成すること
- 2) 常圧での沸点が50℃以上200℃以下であること

の2つの条件を満足する必要がある。まず第1の被覆材組成物と混合して均一な溶液を形成することは、当然でかつ最も重要な条件であつて、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素系の有機溶剤は均一な溶液を形成しないので使用できない。第2の常圧での沸点50℃以上200℃以下の条件は合成樹脂成形品の表面に塗布した際の均一な被膜形成性あるいは表面平滑性の優れた架橋硬化被膜を形成させるために必要な要件である。常圧での沸点が50℃未満の場合には被覆材組成物を塗布した後、塗膜から揮発する有機溶剤の潜熱で基材表面が冷却され、そこに空気中の水分が凝結して塗膜の表面平滑性が失われ、また

200℃をこえる場合には、逆に塗膜からの有機溶剤の揮発が非常に遅いため作業性に問題があることと、活性エネルギー線照射工程で残存有機溶剤の揮発速度と重合による架橋硬化被膜の形成とのバランスがとれないため架橋硬化被膜の均一性、表面平滑性が失われたり、あるいは架橋硬化被膜中に有機溶剤が残存し被膜が白化するのでは好ましくない。

したがって使用する有機溶剤の沸点としては常圧で50℃以上200℃以下のものである必要があり、より好ましくは60～150℃の沸点範囲のものである。

有機溶剤の混合量としては使用目的によつても異なるが、単量体混合物[A] 5～90重量部に対して95～100重量部(合計100重量部)の範囲が好ましい。100重量部未満の場合にはその効果が少なく、95重量部をこえる場合は架橋硬化被膜の膜厚コントロールが困難となつたり、耐摩耗性が劣つたりして好ましくない。

使用できる有機溶剤としては、前述の条件を

満足する必要がある、具体的にはエタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール、イソブチルアルコール、ノルマルブチルアルコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸エチルなどの酸エステル類などが挙げられる。これらの有機溶剤は1種を単独で使用してもよいし、また混合したものの沸点、成分割合が前述の要件を満たす範囲内であれば、2種以上の混合溶媒を使用してもよい。

又特定の目的がありかつ有機溶剤と同じような条件を満たし同じ効果を有するものであればメチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、ステレンなどの重合性単量体を有機溶剤の1種として使用することも可能である。

これらの有機溶剤は基材となる合成樹脂の種

類によつては、透明な目的で使用するものを曇色させたり、着色基材の染顔料を溶出して変色させたり、あるいは基材そのものにクラックを発生しやすくしたりする場合があるので、使用する有機溶剤の種類は表面に架橋硬化被膜を形成させる基材の種類あるいは目的に応じて適宜選択して使用する必要がある。

本発明の被覆材組成物あるいは有機溶剤と混合した被覆材組成物を目的とする合成樹脂成形品の表面に塗布し、架橋硬化被膜を形成せしめるためには、これに紫外線、電子線あるいは放射線などの活性エネルギー線を照射する必要がある。この中でも紫外線照射による方法は実用的にみて最も好ましい架橋硬化方法である。紫外線を塗布被膜の架橋硬化エネルギー源として利用する場合には前記の被覆材組成物に対し、紫外線照射によつて重合開始反応を開始しうる光増感剤を加えておく必要がある。このような光増感剤の具体例としては、たとえばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエ

テルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノンなどのカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどの硫黄化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ジタージャリールパーオキサイドなどのパーオキサイド化合物などが挙げられる。これらの光増感剤は単独で使用してもよいし2種以上組合せて用いてもよい。これら光増感剤の被覆材組成物中への添加量は単量体混合物[A]又は単量体混合物[A]と有機溶剤[B]との合計100重量部に対して0～10重量部、好ましくは0.01～10重量部の範囲である。あまり多量の添加は架橋硬化被膜を着色させたり、耐候性の低下などを引き起こすので好ましくない。

又本発明に使用する被覆材組成物中には必要に応じて帯電防止剤、界面活性剤あるいは貯蔵安定剤などの添加剤を適宜添加して使用することができ。

本発明に使用される合成樹脂成形品としては熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を問わず各種合成樹脂成形品が用いられ、例えば具体例としてポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アセテート樹脂、ABS樹脂、ポリエステル樹脂などから製造されるシート状成形品、フィルム状成形品、ロッド状成形品ならびに各種射出成形品などが挙げられる。

これらの成形品のうちポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂などから製造される成形品はその光学的性質、耐熱性、耐衝撃性などの特性を生かして使用される場合が多

く、かつ耐摩耗性改良への要求も強いので、これらの成形品は本発明に使用される合成樹脂成形品としては特に好ましいものである。

本発明に使用される各種成形品はそのままでも使用することができるが、もし必要あれば洗浄、エッチング、コロナ放電、活性エネルギー線照射、染色、印刷などの前処理を施したのも使用できる。

これら合成樹脂成形品に対する前述した被覆材組成物の塗布方法としては、刷毛塗り、流し塗り、スプレー塗布、回転塗布、あるいは浸漬塗布などの方法が採用される。それぞれの方法には一長一短があり、合成樹脂成形品に対する要求性能、あるいはその使用用途によつて適宜その塗布方法も選択する必要がある。例えば目的とする合成樹脂成形品の一部のみに耐摩耗性を付与したい場合には刷毛塗りあるいは流し塗りが適しており、成形品の表面形状が複雑な場合にはスプレー塗布、成形品が比較的平坦で対称的な場合には回転塗布、成形品の形状が

ロッドあるいはシート状の場合には浸漬塗布がそれぞれ適している。

被覆材組成物の合成樹脂成形品の表面に対する塗布量としては、得られる成形品の使用用途又は被覆材組成物中の単量体の含有量によつて異なるが、合成樹脂成形品の表面に形成される架橋硬化膜の膜厚が $1\sim 30\mu$ の範囲になるように塗布することが望ましい。膜厚が 1μ 未満の場合には耐摩耗性が劣り、逆に 30μ をこえる場合には被膜の可撓性が損なわれ、被膜にクラックが発生しやすくなるためそれによつて成形品自体の強度が低下することがあるので好ましくない。

被覆材組成物の塗布方法としては前記した如く種々の方法があるが、それらの塗布方法の中でも特に浸漬塗布方法は合成樹脂成形品の形状によつては制約される面もあるが、塗布作業が簡単に生産性にも優れている以外に、架橋硬化被膜の膜厚が比較的自由に変えられるなどの利点がある。しかし反面浸漬塗布が可能でかつそ

の利点を生かすためには、これに使用する被覆材には次のような種々の条件が要求される。

すなわち、被覆材の粘度が比較的自由にコントロールできること、浸漬塗布によつて塗布被膜形成性に優れていること、被覆材の粘度の経時変化がなく、貯蔵安定性に優れていることなどの条件が満足されなければならない。

本発明に係る被覆材組成物、とりわけ有機溶剤を混合した被覆材組成物はこれらの要件を満足し、かつ耐摩耗性、表面平滑性、可撓性、耐久性、耐水性、耐熱性、耐溶剤性ならびに基材との密着性に優れた透明な架橋硬化被膜を形成し得る浸漬塗布法に優れた適応性を有する被覆材である。

また表面に架橋硬化被膜を形成させた合成樹脂成形品の用途によつては、表面平滑性の極めて優れたものが要求されたり、更には架橋硬化被膜を形成させた後に、適当な加熱下で曲げ加工を行なつたり、切断ならびに穴あけなどの切削加工を行なつたり、部品取付時あるいは使用

中に大きい変形歪みに加わつたりなどの苛酷な条件にも耐えることが要求される。このような場合には架橋硬化被膜自体が可撓性ならびに基材樹脂との密着性などの特性に優れていることが当然必要であるが第2の因子として硬化被膜の膜厚の問題がある。すなわち膜厚としては薄いもの程これらの外的作用に対する耐性があるが反面極度に薄くなると耐摩耗性が低下するので架橋硬化被膜の膜厚としては1~9 μ mの範囲が望ましい。

従来の多官能(メタ)アクリレート単量体あるいはその混合物を架橋硬化被膜形成材として利用する技術レベルにおいては、耐摩耗性に優れかつ表面平滑性、膜厚均一性ならびに透明性、被膜外観などに優れた上記のような薄い架橋硬化被膜を合成樹脂成形品の表面に形成させることは不可能であつた。

ところが本発明に用いられる有機溶剤を混合した被覆材組成物の中で25℃での粘度が10センチポイズ以下となるように調製した被覆材

組成物を浸漬塗布法によつて合成樹脂成形品の表面に塗布し、架橋硬化せしめることによつて耐摩耗性、表面平滑性、膜厚均一性、被膜外観ならびに基材との密着性などに優れた1~9 μ mという範囲の薄い透明な架橋硬化被膜を形成させることが可能となつた。これは本発明の重要な点の一つである。

つぎに合成樹脂成形品の形状もしくはその要求性能に適した方法で塗布した合成樹脂成形品は活性エネルギー線の照射により架橋硬化されるが、被覆材として有機溶剤を添加した被覆材組成物を使用する場合は、活性エネルギー線を照射して架橋硬化被膜を形成させる前に特定の条件下に置いて、合成樹脂成形品の表面に塗布した被膜中に含まれる有機溶剤の50重量%以上を揮発消散させた後、活性エネルギー線を照射した方がよい。塗布被膜中に50重量%以上の有機溶剤を含有した状態でこれに活性エネルギー線を照射すると、有機溶剤の種類によつては形成される架橋硬化被膜の表面平滑性が損わ

れたり、被膜に気泡が発生したり、あるいは架橋硬化被膜中に有機溶剤が残存し、被膜が白化したりするなどの好ましくない現象を生ずる。

架橋硬化被膜を形成せしめるには、キセノンランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯又は超高圧水銀灯などの光源から発せられる紫外線又は通常20~2000KVの電子線加速器から取り出される電子線、 α 線、 β 線、 γ 線などの放射線などの活性エネルギー線を塗布被膜に照射して架橋硬化させなければならない。実用性あるいは作業性からみた場合、照射線源としては紫外線が最も好ましい。

活性エネルギー線を照射する雰囲気としては窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下あるいは酸素濃度を低下させた雰囲気下でも勿論さしつかえないが、本発明に係る被覆材組成物は通常の空気雰囲気下でも耐摩耗性その他の特性に優れた架橋硬化被膜を形成させることが可能である。照射雰囲気温度としては常温でもよく又基材合成樹脂成形品に有害な変形などが

生じない程度に加温された雰囲気でもよい。

本発明の被覆材組成物ならびにそれを使用して製造される表面に架橋硬化被膜を有する合成樹脂成形品は表面平滑性と美観に優れ、かつ表面硬度ないしは耐摩耗性、耐擦傷性に極めて優れたものである。更に表面に形成された架橋硬化被膜は透明で可撓性を有する均一な被膜であり、基材との密着性は極めて優れ、苛酷な条件、環境下においても被膜の剝離、亀裂などを生じることがなく、有機窓ガラス、照明器具カバー、反射鏡、鏡、眼鏡用レンズ、サングラス用レンズ、光学用レンズ、時計用レンズなどの用途に極めて有用である。

以下実施例によつて本発明の内容を更に詳細に説明する。なお実施例中の測定評価は次のような方法で行なつた。

(1) 耐摩耗性

- a) 表面硬度…… JISK 5651-1966に準じた鉛筆硬度

b) 擦傷テスト …… #000 のステールウールに
よる擦傷テスト

○ …… 軽くこすつてもその表面にほとんど
傷がつかない

△ …… 軽くこするとその表面に少し傷がつく

× …… 軽くこすつてもその表面にひどく傷
がつく(基材樹脂と同程度)

(2) 密着性

架橋硬化被膜に対するクロスカット-セロテープ剝離テスト。すなわち被膜に1mm間かくに基材に達する被膜切断線を、縦、横それぞれに11本入れて1mm²の目数を100個つくり、その上にセロテープを貼りつけ、急激にはがす。このセロテープの操作を同一個所で3回くり返す。

○ …… 3回くり返しても架橋硬化被膜の剝離目なし

△ …… 3回くり返した後の剝離目の数/～
50個

× …… 3回くり返した後の剝離目の数5/～
100個

(3) 可撓性(最大曲げ角度)

厚さ2～3mmのシート状成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させ、これから巾6mm、長さ5cmの短冊状の試験片を切り出し、この短冊の両端から力を加えて曲げ変型を与え、被膜にクラックが発生したときの試験片の水平面からの角度を求める。これが最大曲げ角度でこの角度が大きい程被膜の可撓性がよい。

(4) サーマル・サイクル試験

表面に架橋硬化被膜を形成させた成形品を65℃の温水に1時間浸漬した後ただちに0℃の水に10分間浸漬し、つづいて80℃で1時間熱風乾燥する。これを数回くり返した後で各種試験を行なう。

実施例1

回転駆動体を装備した石英筒内の回転板の上に厚さ2mm、直径4cmの円板状のメタクリル樹

脂射出成形品を回転軸の中心に成形品の中心がくるように貼りつけ、筒内の温度が40℃になるように保つた。この円板状成形品の上面中央部に第1表に示すような被覆材組成物約1.0gを流し、ただちに回転板を3,000回転/分の速度で回転させ、成形品の上部表面に塗布被膜を形成させた。次いで回転数を5回転/分の速度におとし、ゆつくり回転させながら空気雰囲気下で石英筒外ななめ上万より100W高圧水銀灯(人ウシオ電機製)を10分間照射して、成形品の上部表面に架橋硬化被膜を形成させた。

得られた成形品についての評価結果を第1表に示した。

表 1

試験番号	被覆材の組成 (重量部)	架橋硬化膜の状態	硬化膜の厚さ (μ)	成形品の耐摩耗性 (クロスカット)	架橋硬化被膜の密着性 (セロテープ)
1 (実施例)	SE4A 40 SE3A 40 EPP2A 20	表面平滑性良好	11	7H	○
2 (比較例)	SE4A 50 SE3A 50	表面平滑性良好	15	8H	○
3 (")	SE4A 5 SE3A 5 EPP2A 90	表面平滑性良好	10	H	○
4 (")	SE4A 40 SE3A 40 C-DA 20	硬化不十分、C-DAの臭気あり	8	2H	× △
5 (")	SG3A 40 TMPTA 40 EPP2A 20	未硬化、タックあり	-	-	-

SE4A = ベンチエリスリット-メタクリルグリレート
SE3A = ベンチエリスリット-メタクリルグリレート
EPP2A = 2,2ビス(4-7トリクロロエチル)プロパン
C-DA = 1,6ヘキサジオール-メタクリルグリレート
SG3A = ベンチエリスリット-メタクリルグリレート
TMPTA = トリメチロ-メタクリルグリレート

この結果から明らかな如く、本発明に係る被覆材組成物を使用して得られた成形品（実験番号1）は表面平滑性、耐摩耗性ならびに密着性に優れた架橋硬化被膜を有するものであるが、本発明以外の被覆材組成物を使用したものは、密着性が劣つたり（実験番号2）、耐摩耗性が劣つたり（実験番号3）、あるいは架橋硬化反応が十分に進まなかつたり（実験番号4及び5）してバランスのとれた性能を有する成形品は得られない。

実施例2

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート 90重量部、2,2ビス（4アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン 10重量部およびベンゾインエチルエーテル 2重量部を攪拌混合し、得られた被覆材組成物を厚さ2mmのメタクリル樹脂キャスト成形板の片面にパーコーターを用いて架橋硬化被膜の膜厚が第2表になるように均一に塗布した。これに被覆面より約30cmはなれた距離から2KWの高圧水銀灯を空気雰

気下で15秒間照射して成形品の表面に透明な架橋硬化被膜を形成させた。得られた結果を第2表に示した。

第 2 表

実験番号	架橋硬化被膜の膜厚	成形品の耐摩耗性		硬化被膜の密着性	硬化被膜の可撓性 (最大曲げ角度)	ダイシユタツト 衝撃強度 (kg-cm/cm^2)	サーマルサイクル テスト3回後の		サーマルサイクル テスト5回後の	
		鉛筆硬度	ステールウール 擦傷テスト				鉛筆硬度	密着性	鉛筆硬度	密着性
1 (実施例)	12 μ	8H	○	○	12~13°	6	8H	○	8H	△
2 (比較例)	35 μ	8H~9H	○	△	6~7°	2	8H	×	8H	×

この結果からわかるように架橋硬化被膜の膜厚が35μと厚くなるにしたがい、硬化被膜の可視性ならびに密着性が悪くなり、また成形品の衝撃強度も低下することがわかる。なおダイシユタツト衝撃強度は得られた成形品から1cm×2cmの試験片を切り出し、硬化被膜を有する面から衝撃を加え、BB-1330 に準じて測定した。

実施例3

ジベンタエリスリトールペンタアクリレート70重量部、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート5重量部、2,2ビス(4アクリロキシプロポキシフェニル)プロパン25重量部、ベンゾインイソブチルエーテル0.5重量部、ベンゾインエチルエーテル0.5重量部およびベンゾフェノン1.0重量部を60℃の加温下で攪拌混合して得られた被覆材組成物を第3表に示すような各種合成樹脂より得られた厚さ3mmの射出成形板の片面にパーコーターを用いて、塗布被膜の膜厚が12μになるように塗布した。こ

エトキシフェニル)プロパン50重量部およびベンゾインイソブチルエーテル2重量部よりなる被覆材組成物を歯科用メタクリル樹脂で成形されたプラスチック製義歯の表面に塗布被膜の厚さが14~16μになるように刷毛塗りした。

これを回転駆動体を装備した石英筒内の回転軸に固定した後、この回転軸を5回転/分の速度で回転し、筒内に空気を流通させながら、300Wの遠赤外線を2分間続いて100Wの高圧水銀灯を10分間石英筒外ななめ上方より照射し、プラスチック製義歯の表面に架橋硬化被膜を形成させた。得られた成形品はスチールウール擦傷テストならびに硬化被膜の密着性も優れたものであつた。

実施例5

ジベンタエリスリトールペンタアクリレート360重量部、2,2ビス(4アクリロキシエトキシフェニル)プロパン40重量部およびベンゾインエチルエーテル20重量部を60℃の加温下で混合攪拌して単量体混合物を得た。こ

れに実施例2で行なつたと全く同じようにして紫外線を照射し、各成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させた。

各成形品は優れた表面光沢を有するものであり、耐摩耗性並びに密着性も良好であつた。評価した結果を第3表に示す。

第 3 表

実験番号	硬化被膜を形成させた成形品の種類	成形品の耐摩耗性		硬化被膜の密着性
		鉛筆硬度	スチールウール擦傷テスト	
1 (実施例)	ポリカーボネート樹脂	7H	○	○
2 (")	ABS樹脂	6H	○	○
3 (")	AS樹脂	7H	○	○
4 (")	ポリステレン樹脂	7H	○	○

実施例4

ジベンタエリスリトールペンタアクリレート25重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート25重量部、2,2ビス(4アクリロキシ

の単量体混合物とイソプロピルアルコール340重量部、キシレン60重量部を混合した有機溶剤を第4表に示したような割合に混合して、均一な被覆材組成物を得た。

これらの被覆材組成物中に厚さ3mmのメタクリル樹脂製キャスト成形板を浸漬した後、0.5cm/秒の速度でゆつくりと引き上げ成形板の表面に前記被覆材組成物の塗布被膜を形成せしめた。

これを25℃の室温に30分間放置した後、2KWの高圧水銀灯2本を対向させ空気を流通させた高出力対向紫外線照射ボックス内に搬送できる駆動体にとりつけた。次いでボックス内での紫外線照射時間が1.5秒間となるようにセットし、駆動体を動かし照射ボックス内を通過させて、成形板の表面に架橋硬化被膜を形成させた。得られた成形品の性能を評価した結果を第4表に示した。

第 4 表

実験番号	被覆材組成物 (重量部)		被覆材組成 物の粘度 センチポイズ/35℃	架橋硬化被膜の性状		成形品の耐摩耗性		硬化被膜 の密着性	成形品の可撓性 (最大曲げ角度)	サーマルサイクル 5 回後の	
	単量体 混合物	有機溶剤 混合物		膜厚(μ)	平滑性	鉛筆硬度	スチールウール 擦傷テスト			鉛筆硬度	密着性
1 (実施例)	10	90	4.1	3.5	良好	7H	○	○	36~38°	7H	○
2 (")	20	80	4.4	3.9	"	8H	○	○	33~35°	8H	○
3 (")	30	70	4.8	4.5	"	"	○	○	30~32°	"	○
4 (")	40	60	5.6	5.5	"	"	○	○	26~28°	"	○
5 (")	50	50	6.4	6.3	"	"	○	○	23~25°	"	○
6 (")	60	40	8.5	8.0	"	"	○	○	19~21°	"	○
7 (")	70	30	12.0	10~11	"	"	○	○	12~13°	"	○
8 (")	80	20	16.0	15~16	"	"	○	○	9~10°	"	○
9 (比較例)	2	98	2.0	0.5	良好	3H	△	○	40° 以上	3H	○

この結果から明らかな如く、浸漬塗布法は被覆材組成物の粘度調整により架橋硬化被膜の膜厚コントロールが比較的容易でかつ表面平滑性、均一性にも優れている。特に被覆材組成物の25℃での粘度が10センチポイズ以下の場合には膜厚も薄くかつ均一性にも優れる他可撓性にも優れている。

また実施例2の実験番号1と第4表の実験番号7とを比較から明らかな如く、架橋硬化被膜の構成成分は全く同じで、膜厚も大体同程度であるが、サーマルサイクル後の密着性に差を生じ、有機溶剤使用による有利性が認められる。

本発明のものはすぐれた性能を示すが、実施例5実験番号9の如く架橋硬化被膜の膜厚が極度に薄い場合は被膜の可撓性、密着性は優れているが耐摩耗性が低下する。

実施例6

ジベンタエリスリトールペンタアクリレート40重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート40重量部、ペンタエリスリトールト

リアクリレート/2重量部、2,2ビス(4アクリロキシプロポキシフェニル)プロパン8重量部、ベンゾインエチルエーテル4重量部および第5表に示したような種類の有機溶剤を300重量部添加混合して、均一な被覆材組成物を得た。これらの組成物中に厚さ2mmのメタクリル樹脂製キャスト成形板を浸漬し、ゆつくりと引き上げて成形板の表面に塗布被膜を形成させた。これを40℃の温風を流通させたボックス内に10分間放置した後、実施例5に使用したと同じ高出力対向紫外線照射装置を用いて15秒間紫外線を照射して成形品の表面に架橋硬化被膜を形成させた。

得られた成形品の各種性能を測定しその評価した結果を第5表に示した。

第5表の結果から明らかな如く、本発明に使用する以外の有機溶剤を用いた場合には塗布被膜形成性、硬化被膜の密着性あるいは架橋硬化被膜の外観が劣つたりする。

第 5 表

実験番号	使用した有機溶剤の種類と沸点		塗布被膜の形成性	架橋硬化被膜の性状	硬化被膜の膜厚(μ)	表面の耐摩耗性		硬化後の密着性
	種 類	常圧での沸点(℃)				鉛筆硬度	スチールウール擦傷テスト	
1 (実施例)	エタノール/トルエン=80/20 重量%の混合溶剤	78.3 [※]	良好	表面の平滑性に優れ 膜厚が均一で透明	4.4	8H	○	○
2 (")	n-プロピルアルコール/トルエン =80/20 重量%の混合溶剤	97.2 [※]	"	"	4.6	"	○	○
3 (")	イソプロピルアルコール/トルエン =80/20 重量%の混合溶剤	82.3 [※]	"	"	4.6	"	○	○
4 (")	トルエン	110.6	"	"	5.2	7H	○	○
5 (")	キシレン	138.4	"	"	5.2	"	○	○
6 (")	エチルベンゼン	136.2	"	"	4.8	"	○	○
7 (")	ジオキサン	101.3	"	"	4.4	8H	○	○
8 (")	プロピオン酸エチル	99.1	"	"	4.5	"	○	○
9 (比較例)	エチルエーテル	34.6	微細な水滴が 付着し不透明	表面に波状模様が認められ、 外観不良	4.4	8H	○	△
10 (")	安息香酸ブチル	250.3	良好	表面被膜が乳白色で 外観不良	7~8	7H	△~○	△~

※ 主溶剤であるアルコールの沸点

実施例 7

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 10 重量部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート 20 重量部、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート 10 重量部、2,2ビス(4メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン 10 重量部、イソプロピルアルコール 40 重量部およびトルエン 10 重量部を混合して均一な溶液とした。更にこれに光増感剤としてベンゾインイソブチルエーテル 0.4 重量部、ベンゾインエチルエーテル 0.4 重量部ならびにベンゾフェノン 1.2 重量部よりなる増感剤混合物を溶解させて被覆材組成物を得た。これを厚さ 3mm、半径 6cm、高さ 5cm の円錐状メタクリル樹脂射出成形品の外面にスプレー塗布し、塗布被膜の平均膜厚が 20μ 程度になるような被膜を形成させた。これを 25℃ の室温に 30 分間放置した後、空気雰囲気下で被覆面から約 30cm の距離から 2KW の高圧水銀灯からの光線を 20 秒間照射して、該成形品の外面に平均膜厚 11μ

の架橋硬化被膜を形成させた。

得られた成形品外面の耐摩耗性は鉛筆硬度で 8H、スチールウール擦傷テストでも優れた性能を有していた。又硬化被膜の密着性もクロスカットセロテープテストで剝離する個所がなくサーマルサイクルテスト 5 回後も変化は認められなかった。

実施例 8

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート 20 重量部、2,2ビス(4アクリロキシエトキシフェニル)プロパン 10 重量部、2,2ビス[4-(2ヒドロキシ-3アクリロキシプロポキシ)フェニル]プロパン 10 重量部、n-ブチルアルコール 55 重量部、トルエン 15 重量部およびベンゾインイソブチルエーテル 1.5 重量部からなる被覆材組成物に厚さ 2mm のポリカーボネート板状成形品を浸漬して塗布被膜を形成させた。

これを実施例 5 と全く同様にして高圧水銀灯からの光線を照射して成形品の表面に架橋硬化

被膜を形成させた。得られた成形品の表面は平滑性に極めて優れ、硬化被膜の膜厚は5.0μであつた。表面の鉛筆硬度は6Hで、被膜の密着性はクロスカットセロテープテストで剝離生せず、又サーマルサイクルテストを5回くり返した後も耐摩耗性ならびに被膜の密着性とも変化は認められなかつた。

実施例9

ペンタエリスリトールテトラアクリレート10重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート10重量部、2,2ビス(4アクリロキシジエトキシフエニル)プロパン4重量部、2,2ビス(4アクリロキシフエニル)プロパン1重量部、n-ブチルアルコール55重量部、キシレン15重量部およびベンゾインイソブチルエーテル1.5重量部よりなる被覆材組成物にポリアリルジグリコールカーボネート製レンズ(CR-39製レンズ)を浸漬し、ゆつくりと引き上げ該レンズの表面に塗布被膜を形成させた。

これを40℃の熱風を流通させた石英筒内に

入れ、3分間保持した後、そのままの状態で成形品表面より20cmの距離から100W高圧水銀灯の光源を両面より10分間照射した。この際、最初の2分間は30.0Wの遠赤外線石英筒外ならぬ上方の両面から紫外線を同時に照射した。得られた成形品の表面は平滑性に極めて優れ、硬化被膜の膜厚は5.2μであつた。又表面の鉛筆硬度は8Hでスチールウール擦傷テストも優れ、硬化膜の密着性もクロスカットセロテープテストで剝離する個所がなかつた。

実施例10

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート23重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート2重量部、2,2ビス(4アクリロキシジエトキシフエニル)プロパン5重量部、イソプロピルアルコール50重量部、トルエン20重量部を混合して均一な溶液を得た。更にこれにベンゾインイソブチルエーテル0.5重量部、ベンゾインエチルエーテル0.5重量部およびベンゾフェノン1.0重量部よりなる混合増感剤を

溶解して被覆材組成物を得た。

これに厚さ3mmのメタクリル樹脂射出成形板を浸漬し、ゆつくりと引き上げて塗布被膜を形成させた。以後は実施例5で行なつたのと全く同様にして成形板の表面に架橋硬化被膜を形成させた。

得られた成形品の表面平滑性は極めて良好で、硬化被膜の膜厚は4.8μであつた。又表面の鉛筆硬度は7Hで、スチールウール擦傷テスト及び被膜の密着性も優れ、更にサーマルサイクルテスト5回後も耐摩耗性、密着性とも変化は認められなかつた。

実施例11

ペンタエリスリトールテトラアクリレート12重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート13重量部、2,2ビス(4アクリロキシジエトキシフエニル)プロパン13重量部、1,4ブタンジオールジアクリレート2重量部、イソプロピルアルコール50重量部およびトルエン15重量部を混合して均一な被覆材を調製

した。

実施例10と全く同様にして、膜厚5.2μの架橋硬化被膜を有するメタクリル樹脂成形品を製造した。

この成形品の表面平滑性は極めて優れ、鉛筆硬度も7Hであり、また被膜のクロスカットセロテープテストでも剝離する個所がなく密着性も良好であつた。

実施例12

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート5重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート10重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート10重量部、2,2ビス(4メタグロキシプロピロキシフエニル)プロパン5重量部、ベンゾインイソブチルエーテル2重量部およびメタクリル酸メチル/イソプロピルアルコール/トルエン=40/40/20重量部よりなる混合溶剤70重量部を混合して均一な被覆材組成物を得た。これに厚さ4mmのメタクリル樹脂キャスト成形板を浸漬し、ゆつくりと引き

上げて成形品の表面に塗布被膜を形成させた。

実施例5で行なつたのと全く同様の方法で硬化処理を行ない、膜厚5.5μの架橋硬化被膜を有する成形品を得た。

成形品の表面外観は極めて良好で、鉛筆硬度も8Hを示し、またスチールウール擦傷テスト及び被膜の密着性とも優れ、サーマルサイクルテスト5回くり返しても耐摩耗性ならびに被膜密着性の変化は認められなかつた。

実施例6

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート60重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート/5重量部、2,2ビス(4アクリロキシエトキシフエニル)プロパン/10重量部、トルエン/10重量部、エタノール5重量部およびベンゾインイソブチルエーテル2重量部を混合して均一な被覆材組成物を得た。これを実施例1と全く同様にして、厚さ2mm、直径4cmの円板状メタクリル樹脂射出成形板に回転塗布した後紫外線を照射して片面に膜厚1.3μの架橋硬

化被膜を形成させた。

成形品の表面外観は良好で、鉛筆硬度も8Hを示し、またスチールウール擦傷テスト、被膜の密着性とも優れ、サーマルサイクルテスト5回後も耐摩耗性、密着性の変化は認められなかつた。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉 沢 敏 夫